APA OXIGENATĂ DE ORIGINE BIOLOGICĂ

Obţinere, proprietăţi, influenţe asupra proceselor biologice

Cercetator ştiintific Lucretia Eugenia Brezeanu – sept 2016

H_2O_2, dioxidul de dihidrogen a fost descoperit în 1918, iar în 1924 s-a obţinut apa oxigenată pura şi a fost denumita **"antozon"** deoarece când se descompune produce ozon. H_2O_2 se găseste în cantităti mici în straturile joase ale atmosferei; precipitaţiile conţinând la nivelul anilor '80 aprox. 20 mg, H_2O_2 la 100 kg. apa de ploaie. De atunci este în scădere şi cu mari diferenţe de concentraţie de la simplu la dublu sau chiar triplu între diverse zone geografice.

H_2O_2 rezultă şi prin oxidarea lentă a unor substanţe organice, astfel clorofila plantelor reacţionează cu dioxidul de carbon (CO_2) şi apa în prezenţa luminii solare şi formează formaldehida şi acidul peroxicarbonic care se descompune la rândul sau în dioxid de carbon şi apă oxigenată, care fiind instabilă se descompune în apă şi oxigen:

$$CO + H_2O + \boldsymbol{h} \rightarrow H_2CO_3$$

$$3H_2CO_3 \text{--- } (2\ H_2CO_4 + H_2CO + \mathbf{H_2O\ exces}) \text{ --- } 3CO_2 + 3H_2O_2$$

$$H_2O_2 \text{ ---} \quad H_2O + {}^1/_2O_2$$

H_2O_2 se mai obţine prin arderea – combustia parţiala a higrocarburilor, reacţie ce se poate produce şi în orgnismele animale, formându-se produşii de oxidare ai hidrocarburilor şi H_2O_2.

H_2O_2 a fost semnalata în seva unor plante şi soluţii de săruri vegetale; în lichide animale şi foarte important în tumori, de aceea pentru atacarea acestora se folosesc antioxidanţi.

H_2O_2 se formează şi la oxidarea lentă a altor compuşi organici: eteri, alcooli, acid oxalic, dar şi in procese de oxidări enzimatice. În acest caz oxigenul reactionează cu hidrogenul eliberat de substanţe organice în procese de autooxidare.

Aceste reactii de autooxidare au loc sub influenta unor catalizatori organici numiti *oxidaze* care aparţin clasei enzimelor.

Astfel actiunea antibiotică a penicilinei se datorează tocmai formării enzimatice autooxidative a H_2O_2 în prezenţa glucozei şi a oxigenului (conform reacţiei $H_2O + {}^1/_2O_2 = H_2O$).

În general s-a constatat ca H_2O_2 se formează în toate reaţtiile în care iau naştere atomi liberi de H care reacţionează cu moleculele de oxigen:

$2\ H + O_2 = H_2O_2$

Aceasta reacţie are loc chiar şi la temperatura aerului lichid (-196^0C); în aceste condiţii se formează un compus cu aceeaşi formulă ca şi apa oxigenată, dar cu proprietăţi diferite!

Această apă oxigenată la -115^0C se transformă în apă oxigenată obisnuită (cunoscută). La temperatura mai ăînalta se formează numai apă.

Acţiunea vibrţtiilor undelor ultrasonore (90 $kHz \cdot s^{-1}$) asupra amestecurilor de apa cu aer dizolvat, oxigen şi **iodura de potasiu** catalizat de un alt gaz, conduce la formarea H_2O_2 chiar şi in organismele umane.

Prin iradiere cu lumina ultravioleta λ – 2700 A^0 a unui amestec de H si O ce conţine urme de vapori de Hg se formeaza H_2O_2 – deci atenţie la solarizarea celor intoxicati cu Hg. Atomii de Hg absorb energia corespunzatoare frecventei liniei de rezonanta a Hg (λ = 2537 A^0) care astfel excitaţi cedează aceasta energie absorbită, moleculelor de H_2 care se disociază în atomi de H, reacţionează cu "O" molecular formand H_2O_2 ; corespunzator legii lui A. Einstein, pentru o cuantă de lumina absorbită rezultă o moleculă de apă oxigenată.

Electrolizând (în voltmetru soluţii saline apoase cu scântei electrice), la polul pozitiv are loc o dezvoltare abundentă de H_2O_2 (datorită reacţiei 2OH - H_2O_2 , radicalii OH^- rezultă din electroliză, dar şi din disocierea apei, fenomen regăsit şi în organismele vii animale şi umane, dar mai puţin abundente, datorita specificului metabolic la nivelul organismului, putand fi asfel o sursa de H_2O_2 .

Oxidarea lentă a metalelor, unele fiind oligoelemente în organismele vii formează H2O2 . Aceste metale sunt Mg, Zn, Sn, Al, Ni şi în special Hg .

Din diagrama sistemului apă-apă oxigenată reiese ca volatilitatea apei si H_2O_2 sunt diferite ceea face disponibilă distilarea. Presiunea de vapori a H_2O_2 este mai mică decât a apei în condiţii de temperatură egale. Apa se separă prin cristalizare fracţionată transformând H_2O_2 , într-un monocristal. Unele din proprietăţile fizice ale H_2O_2 sunt:

- **densitatea la 0^0 C ($g \cdot cm^{-1}$)** - **1,4709**

- punct de topire (^0C) - 0,43

- **punct de fierbere (^0C)** - **150,2**

- moment de dipol (Δ) - 2,1

- conductivitatea ($\Omega^{-1}cm^{-1}$) - 0,4 x 10^{-6}

H_2O_2 este un exploziv în contact cu metalele; H_2O_2 cristalizează în sistem pătratic, iar distanţa O-H-O între atomii de O a două molecule este corespunzatoare legaturii de H (2,78 A^0). În stare liberă nu există rotaţie liberă în jurul legăturii O-H.

În stare gazoasă H_2O_2 nu este asociată şi în stare lichidă este mai stabilă cu cât este mai pură.

F.F. important: soluţiile apoase de H_2O_2 prezintă proprietăţi care nu pot fi calculate din cele ale componeţilor prin aditivare (ex. căldurile specifice nu concordă cu cele calculate prin aditivare) . Deci H_2O_2 are o configuraţie spaţială simetrică.

Cu apa, H_2O_2 se amestecă în orice proporţie şi formează un compus H_2O_2 x $2H_2O$ (48,5% în H_2O_2) care se topeşte la – 52^0C; H_2O_2 este solubilă şi în alcool.

H_2O_2 se descompune la 90^0C în condiţii normale de presiune. Acţiunea căldurii şi luminii accelerează descompunerea H_2O_2 ; condiţiile de descompunere variază mecanismele reacţiei de descompunere în limite largi. Descompunerea poduce oxigen şi energie.

H_2O_2 are putere dizolvantă faţă de săruri şi ionizantă comparabilă cu a apei.

H_2O_2 cu alcooli polihidroxidici ca glicolul şi urme de sulfat de fier (divalent) glicerina nu se transforma în aldehide.

Acidul oxalic este transformat în dioxid de carbon.

$C_2O_4H_2 + H_2O_2 = 2CO_2 + H_2O$

Se cunosc şi derivaţi organici ai H_2O_2 , esteri etilici: $C_2H_5O_2H$ şi (C_2H_2) + O **cu puternic caracter exploziv.**

H_2O_2 este un exploziv prin autoaprindere în această reacţie în lanţ intervin radicali OH, (ruperea legăturii peroxidice necesită 53 kcal pe când o legatură O-H necesită 90 kcal).

$H_2O_2 = 2OH$

$OH + H_2O_2 = HO_2 + H_2O$

$HO_2 + H_2O = OH + H_2O + O_2$

Reacţiile se pot întrerupe prin combinarea radicalilor de acelaşi fel sau de tip diferit, pe un perete (suport), formând apă şi oxigen.

Pb este cel mai activ catalizator de descompunerea H_2O_2 apoi metale fin divizate coloidal Pt, Au, Ag, şi unele substanţe organice: sângele – hemoglobina, colesterina care accelerează descompunerea.

H_2O_2 este un oxidant atăt în mediu acid cât şi bazic (şi sunt reprezentate prin reacţiile:

- oxidare $2H_2O = H_2O_2 + 2H^+ + 2e$ $E^0 = - 1,76$ V

$3OH^- = HO + H_2O_2 + 2e$ $E^0 = 0,87$ V

- reducere $H_2O_2 = 2H^+ + O_2 + 2e$ $E^0 = -0,693$ V

$HO^- + HO_2 = O_2 + H_2O + 2e$ $E^0 = 0,084$ V

H_2O_2 atacă metalele alcaline şi alcalino-pământoase şi formează peroxizi:

$Ag_2O + H_2O_2 = 2\,Ag + H_2O + O_2$

Oxid de argint Metal negru fin divizat

$Au_2O_3 + 3H_2O_2 = 2Au + 3H_2O + 3O_2$

Acestea justifică utilizarea acestor metale în tratamente medicale.